

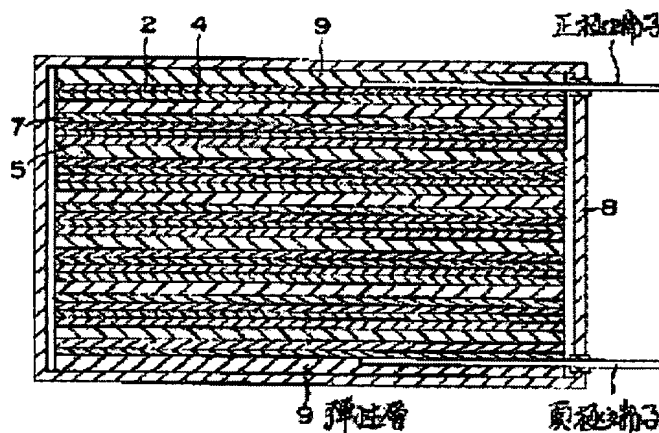
ALL-SOLID POLYMER BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

Patent number: JP2002110239
Publication date: 2002-04-12
Inventor: OSAWA YASUHIKO; SHIMAMURA OSAMU;
KAMIMURA RYUZO
Applicant: NISSAN MOTOR
Classification:
- **international:** H01M10/40; H01M4/02; H01M4/04
- **european:**
Application number: JP20000296507 20000928
Priority number(s): JP20000296507 20000928

Report a data error here

Abstract of JP2002110239

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an all-solid polymer battery using a solid high polymer electrolyte phase substantially containing no solvent, and its manufacturing method. **SOLUTION:** The all-solid polymer battery comprises a positive electrode layer provided on a positive electrode collector, a negative electrode layer provided on a negative electrode collector, a plurality of cells in a structure with these opposed to each other via a high polymer electrolyte layer containing a lithium salt, layered to be stored in a battery case, and an elastic layer provided on at least one of both sides of the layered cells. In production, the positive electrode active material and the negative electrode active material are arranged on the respective collectors in such a manner that these active materials face each other at their sides of arrangement and the adhesive high polymer electrolyte layer is held therebetween, thrust and stick thereto.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-110239

(P2002-110239A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002.4.12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B 5 H 0 2 9

4/02

4/02

C 5 H 0 5 0

4/04

4/04

D

A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願2000-296507(P2000-296507)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

(22) 出願日

平成12年9月28日(2000.9.28)

(72) 発明者 大澤 康彦

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産

自動車株式会社内

(72) 発明者 嶋村 修

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産

自動車株式会社内

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外 4 名)

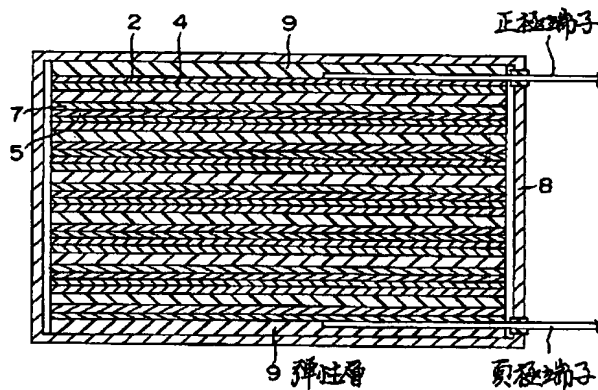
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体ポリマー電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 実質的に溶媒を含まない固体型高分子電解質相を用いた全固体ポリマー電池およびその製造方法を提供。

【解決手段】 正極集電体上に正極層を設け、負極集電体上に負極層を設け、かつそれらをリチウム塩を含む高分子電解質層を介して対向させた構造の単電池を複数個積層して電池ケースに収納し、積層した該電池の両側のうち少なくとも一方に弾性層を設けてなる全固体ポリマー電池であって、正極活物質と負極活物質をそれぞれの集電体上に配置し、それらの活物質が配置された側が向き合うようにして粘着力がある高分子電解質層を挟んで押圧して貼着することにより製造される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極集電体上に正極層を設け、負極集電体上に負極層を設け、かつそれらをリチウム塩を含む高分子電解質層を介して対向させた構造の単電池を複数個積層して電池ケースに収納し、積層した該電池の両側のうち少なくとも一方に弾性層を設けたことを特徴とする全固体ポリマー電池。

【請求項2】 該弾性層は、ゴム性体層である請求項1に記載の全固体ポリマー電池。

【請求項3】 高分子電解質を構成するポリマーの主成分が、架橋構造を有するポリエーテルである請求項1または2に記載の全固体ポリマー電池。

【請求項4】 正極活物質と負極活物質をそれぞれの集電体上に配置し、それらの活物質が配置された側が向き合うようにして粘着力がある高分子電解質層を挟んで押圧して貼着することを特徴とする全固体ポリマー電池の製造法。

【請求項5】 高分子電解質を構成するポリマーの主成分が架橋構造を有するポリエーテル系高分子である請求項4に記載の方法。

【請求項6】 正極活物質あるいは負極活物質をそれぞれの集電体上に配置する方法として、正極活物質あるいは負極活物質を含むスラリーを調整して、集電体上にスプレー塗布後乾燥したものである請求項4または5に記載の方法。

【請求項7】 正極活物質および負極活物質の粒径が $20\mu\text{m}$ 以下である請求項4～6のいずれかに一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、全固体ポリマー電池およびその製造方法に関するものである。詳しく述べると、実質的に溶媒を含まない固体型高分子電解質相を用いた全固体ポリマー電池およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電気自動車等の大容量電源として、高エネルギー密度および高出力密度が達成できるリチウムイオン二次電池が開発されてきた。リチウムイオン二次電池の基本構成は、アルミニウム集電体に、コバルト酸リチウム等の正極活物質とアセチレンブラック等の導電助剤をポリフッ化ビニリデン等のバインダーを用いて塗布した正極と、銅集電体にカーボン微粒子をバインダーを用いて塗布した負極とを、ポリオレフィン系の多孔質膜セパレーターを介して配置し、これに LiPF_6 等を含む非水電解液を満たしたものとなっている。

【0003】最近、前記のリチウムイオン二次電池の非水電解液の代りにポリマー電解質を用いたものが開発されている。この電解質のポリマー化により、電池の形状自由度やコンパクト化が期待できる。現在、ポリマー中

に電解液を含浸させたゲル電解質の検討が行なわれ、一部分は商品化されている。

【0004】ゲル電解質については、例えばJ. Y. Songらが総説を発表している(J. Power Sources, 77(1999)183)。該総説によれば、ゲル電解質として、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(アクリロニトリル)、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(ビニリデンフルオライド)等が開示されている。

【0005】また、ゲル電解質としては、ポリエチレンオキシド系、ポリアクリロニトリル系、ポリメチルメタクリレート系、ポリフッ化ビニリデン系およびこれらを含む共重合体系等が提案されている(特開平8-264205号公報等)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、よりコンパクトなバイポーラー型の組み電池を構成するためには、前記のごときゲル電解質電池を積層したのでは、単セル間の液絡の問題がある。

【0007】したがって、本発明の目的は、実質的に溶媒を含まない固体型ポリマー電解質相を用いた電池およびその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(7)により達成される。

【0009】(1) 正極集電体上に正極層を設け、負極集電体上に負極層を設け、かつそれらをリチウム塩を含む高分子電解質層を介して対向させた構造の単電池を複数個積層して電池ケースに収納し、積層した該電池の両側のうち少なくとも一方に弾性層を設けたことを特徴とする全固体ポリマー電池。

【0010】(2) 該弾性層は、ゴム性体層である前記(1)に記載の全固体ポリマー電池。

【0011】(3) 高分子電解質を構成するポリマーの主成分が、架橋構造を有するポリエーテルである前記(1)または(2)に記載の全固体ポリマー電池。

【0012】(4) 正極活物質と負極活物質をそれぞれの集電体上に配置し、それらの活物質が配置された側が向き合うようにして粘着力がある高分子電解質層を挟んで押圧して貼着することを特徴とする全固体ポリマー電池の製造法。

【0013】(5) 高分子電解質を構成するポリマーの主成分が架橋構造を有するポリエーテル系高分子である前記(4)に記載の方法。

【0014】(6) 正極活物質あるいは負極活物質をそれぞれの集電体上に配置する方法として、正極活物質あるいは負極活物質を含むスラリーを調整して、集電体上にスプレー塗布後乾燥したものである前記(4)または(5)に記載の方法。

【0015】(7) 正極活物質および負極活物質の粒径

が20 μ m以下である前記(4)～(6)のいずれかに一つに記載の方法。

【0016】

【発明の実施形態】つぎに、図面を参照しながら本発明の一実施形態について説明する。

【0017】まず、図1に示すように、単電池1の構成は、正極集電体2上に正極活物質層3を設けて正極層4を形成し、一方、負極集電体5上に負極活物質層6を設けて負極層7を形成し、正負両極層4、7間に高分子電解質層8を挟み、これら両活物質層3、6が対向するようになっている。

【0018】本発明による全固体ポリマー電池、すなわち電源システムを構成するには、例えば図2に示すように、前記単電池1を直列接続になるように積層し、これを電池ケース8に収納し、このようにして得られる積層体の両側面のうち少なくとも片面に弾性層9を設け、両端(例えば最上層と最下層)の電池の集電体2、5からそれぞれ電源の正負の端子10、11を電池ケース8を通して取出す。

【0019】弾性層9としては、弾力性のあるシート状物であればいずれでもよく、特に電気絶縁性のものであることが好ましい。一例を挙げると、ゴム、合成樹脂等がある。ゴムとしては天然ゴムの他にSBR、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、エチレン-プロピレンターポリマー等がある。また、合成樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等がある。

【0020】これらの弾性層を形成するシートは、発泡体でもまた未発泡体でもよい。

【0021】このような本発明による全固体ポリマー電池は、つぎのようにして製造される。すなわち、まず正極活物質および負極物質を、それぞれの集電体上に配置することにより正極層および負極層をそれぞれ形成させ、これらの正負両極層を、各活物質が配置された側が向き合うようにして粘着力があるポリマー電解質層を挟んで押圧して貼着することによって、全固体ポリマー電池の単電池が得られる。

【0022】該ポリマー電解質層を構成するポリマーの主成分としては、粘着力のあるポリマー電解質であればいずれも使用でき、例えば、ポリエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のポリアルキネンオキシド、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、ポリアクリロニトリル等のアクリロニトリル系ポリマー、架橋ポリエーテル等がある。これらのうちでも、架橋ポリエーテルが好ましい。

【0023】架橋ポリエーテルとしては、例えば、J. Electrochem. Soc. 145, 1521-1527 (1998)に記載されているようなポリエチレンオキシド(PE)およびポリプロピレンオキシド(PO)系高分子であり、特にポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドとのランダムコポリマーをトリ

オールで架橋し、さらに不飽和脂肪酸でエステル化し、これをアルコシキ化したものが好ましい。このようなポリエーテルトリオールから得られるものとしては、部分メチル化ポリエーテルアクリレートがある。

【0024】このような分子内に炭素-炭素二重結合を持った原料モノマーを用いて合成した高分子は、LiBF₄などのリチウム塩をよく溶解できるうえに、加熱乾燥して十分に溶媒を除去した後でも、粘着性が強く、弾力に富んでいるので、集電体上に薄く活物質を配置して、この上からこの粘着性で弾力性に富むポリマー層を置き上から圧力をかけると、集電体に貼りつけることができ、このようにして作製した電極が安定に充放電できるのである。

【0025】本発明において、正極活物質あるいは負極活物質をそれぞれの集電体上に配置する方法としては、正極活物質あるいは負極活物質を含むスラリーを調整して、集電体上にスプレー塗布後乾燥することによって均一性のよい好ましい電極活物質層を形成できる。また、用いる活物質の粒径としては、大きすぎると短絡しやすいので、20 μ m以下であることが望ましい。

【0026】さらに、ここで製造する薄膜積層電池を適当な形、サイズに切り出して積層し、積層した両サイドの少なくとも一方に弾力性の層を設けた構造とすることにより、安定に使用できる電源システムを構成できる。

【0027】また、前記単電池を連続的に製造する方法としては、例えば、つぎのごとき方法がある。

【0028】図2に示すように、正極集電体箔21上に正極活物質サーバー22より正極活物質と導電助剤との混合物(正極活物質混合物)23を供給したものと、負極集電体箔24上に負極活物質25を押圧して貼着したものと間に、高分子電解層26を配置し、これらの3層をロール27、28で押圧して貼着する。この場合、サーバー22の代りに、スプレー塗布装置およびそれに続く乾燥炉(いずれも図示せず)を設けることもでき、より均一性の高い正極活物質層を形成することができる。

【0029】図4は、本発明方法の他の実施態様を示すもので、正極集電体箔31上に正極活物質サーバー32より正極活物質と導電助剤との混合物(正極活物質混合物)33を供給したものと、負極集電体箔34上に負極活物質サーバー39より負極活物質と導電助剤との混合物(負極活物質混合物)35を供給したものと間に、高分子電解層36を配置し、これらの3層をロール37、38で押圧して貼着する。また、正極と負極の電気容量のバランスが正極容量支配となるようにして、安定な充放電を行なえるようにする。この場合、サーバー32、39の代りに、スプレー塗布装置およびそれに続く乾燥炉(いずれも図示せず)を設けることもでき、より均一性の高い正極活物質層を形成することができる。

【0030】本発明において、正極集電体箔としては、

アルミニウム箔等があり、また負極集電体箔としては、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔、鉄箔等がある。

【0031】正極活物質としては、リチウム化合物、例えば一般式 Li_xMO_2 または $\text{LiMyMn}_{2-y}\text{O}_4$ (ただし、式中、MはMn、CoおよびNiよりなる群から選ばれた少なくとも1種の遷移金属を表わし、 x は $0.0 \leq x \leq 1.10$ 、 y は $0.05 < y < 0.5$ である) で表わされるリチウム遷移金属酸化物が好ましく使用される。これらは固体粒子であるので、通常 $25 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下の微粒子として用いられる。

【0032】活物質微粉末を集電体上に配置する場合、電池の性能的には通常用いるポリフッカビニリデン、SBRなどのバインダーはない方がよいが、スプレー塗布により集電体上に活物質を配置する場合、必ずしもバインダーを用いなくともよい。電池の性能的には、使用するバインダーの量は少ない方がよいので、多くても使用する活物質の1%を超えないのが望ましい。バインダーの量が多すぎると、活物質がバインダーによって表面を被覆され、充放電反応するためのイオンの動きを大幅に損なうことになるからである。

【0033】また、負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金さらにはリチウムを吸蔵することが可能な炭素質材料が用いられる。炭素質材料としては、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素したもの)、炭素繊維、活性炭等が挙げられる。

【0034】また、電解質塩としては、イオン伝導性の点から優れるとともに、ゲルに難燃性を付与するのに非常に有効であることから LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウムイミド塩等が好適である。 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウムイミド塩と他のリチウム塩との混合物も使用可能である。その使用量は該高分子電解質に対して5~50重量%、好ましくは20~40重量%である。

【0035】

【実施例】つぎに、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

【0036】実施例1

単電池の製造

高分子電解質の製造は、つぎのとおり行なった。J. Electrochem. Soc., 145, 1521-1527 (1998)に記載の方法に従って、ポリエーテル形のネットワークポリマー原料を合成した。

【0037】まず、出発物質としてグリセリンの存在下に、水酸化カリウムを触媒としてアニオン開環重合法により、エチレンオキシド(EO)およびプロピレンオキシド(PO)のランダムコポリマーよりなるポリエーテ

ルトリオールを調製した。この場合、EOとPOのモノマー比 EO/POを86/14に制御してEOとPOの混合物をオートクレーブに連続的に供給し、 120°C の温度で得られるポリエーテルトリオールの分子量が約8,000になるまで反応を行なった。得られた粗コポリマーを硫酸で中和し、脱塩を行なって精製した。ポリエーテルトリオールの分子量は、末端OH基の滴定により行なった。

【0038】該ポリエーテルトリオールの若干の末端OH基は、メタノール中でナトリウムメトキシドを反応させることにより、ナトリウムアルコキシドに変化しており、ついで塩化メチルを使用してメタノール中でウィリアムソン縮合反応によりメチル化した。この反応は、オートクレーブ中で 110°C の温度で3時間行なった。得られた部分メチル化ポリエーテルトリオールを脱塩して精製し、ついで減圧乾燥した。

【0039】残余の末端OH基は、エステル化してアクリロイル基に変えて部分メチル化ポリエーテルアクリレート(PMPEA)とした。該エステル化反応は、トルエン、アクリル酸および部分メチル化ポリエーテルトリオールの混合物を還流温度で共沸させて6~10時間で水分を除去しながら行なわれた。使用したアクリル酸の量は、残余の末端OH基に対して2.5当量であり、また該部分メチル化ポリエーテルトリオールに対して2重量%のp-トルエンスルホン酸を触媒として添加した。

【0040】反応終了後、反応混合物を中和し、脱塩により精製してp-トルエンスルホン酸および過剰のアクリル酸を除去した。得られたPMPEAのトルエン溶液を、分子篩上で脱水し、かつ減圧下にトルエンを除去した。

【0041】光重合開始剤として、ベンジルジメチルケタールをPMPEAに対して1重量%加えて、溶媒としてプロピレンカーボネートを用いて、リチウム塩として、 LiBF_4 をPMPEAに対して36重量%加えて、 $50 \mu\text{m}$ 厚さのテフロン(登録商標)スペーサーを用いて、ガラス基板間にこの粘性の高い溶液を満たし、紫外線を20分間照射して光重合(架橋)した。膜を取り出して、真空容器に入れて 90°C にて12時間高真空下で加熱乾燥して溶媒を除いた膜を作製した。得られた膜は、弾性にとみ、粘着性が強かった。

【0042】単電池の製造は、次のように行なった。図3に示すように、銅箔の負極集電体上にリチウム箔を圧力をかけて押し付けてはり、正極集電体のアルミニウム箔上に正極活物質である平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の LiMn_2O_4 を95重量%と導電助剤のアセチレンブラックを5重量%の混合物をサーバーから供給して薄く配置し、中央に上記で作製した高分子電解質膜を挟んで、ロールで適切な圧力をかけて貼りつけて単電池を製作した。

【0043】実施例2

単電池の製造

実施例1と同様にして、高分子電解質層を作製し、負極集電体上のリチウム金属箔の代わりに、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ のハードカーボンの微粉末を正極と同様にして配置して、実施例1と同様にして正負極で高分子電解質層を挟んで、ロールで張り合わせて単電池を製作した。正極と負極の活物質の面密度は、正極容量が電池の容量をきめる関係にした。

【0044】実施例3

単電池の製造

実施例1と同様にして、高分子電解質層を作製し、実施例1で、正極集電体のアルミニウム箔上に正極活物質である LiMn_2O_4 と導電助剤のアセチレンブラックの重量比95:5の混合物をサーバーから供給して薄く配置する代わりに、同重量比の LiMn_2O_4 とアセチレンブラックと LiMn_2O_4 の0.5重量%のポリフッ化ビニリデンを加えてN-メチルピロリドンを溶媒として用いてスラリーを調製して、これをスプレー塗布装置でアルミ箔集電体上に塗布後、乾燥炉で乾燥して正極として、実施例1と同様にして高分子電解質層にはりつけて単電池を構成した。

【0045】比較例1

単電池の製造

ゲル電解質電池の製造は次のようにして行なった。ポリマー電解質複合正極は以下の方法で作製した。正極活物質として LiMn_2O_4 を60重量%、アセチレンブラック10重量%、高分子の原料モノマーとして、ポリエチレングリコールジアクリレート7重量%、電解質溶液23重量%、アゾビスイソブチロニトリルを0.2重量%を加えて、よく攪拌混合して、できたスラリーをアルミニウム集電体に塗布して 80°C にて1時間加熱重合して正極とした。用いた電解質溶液は、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に、1モル/リットルの LiBF_4 塩を溶解させたものである。正極活物質の代わりに負極活物質として、ハードカーボンを用いて同様にして、負極を製作した。ポリエチレングリコールジアクリレートと電解質溶液の重量

比を前記と同様にして調製し、0.5重量%の重合開始剤ベンジルジメチルケタールを加え、紫外線重合してゲル状のポリマー電解質膜を製作した。作製したゲル電解質ポリマー膜と正極、負極をサンドイッチして単電池を構成した。

【0046】比較例2

単電池の製造

実施例2において、負極活物質ハードカーボンの平均粒子径を $30\mu\text{m}$ にした以外は、同様にして単電池を構成した。

【0047】実施例4

全固体ポリマー電池（積層電池）

実施例1の単電池を $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ の寸法に切り出し、その6個を積層し、それぞれ正負の各端子を接続したのち、その上下両側に弾性層として、厚さ3mmの天然ゴム製のシートを当接し、ステンレス製の電池ケースに収納することにより全固体ポリマー電池（電池電源システム）を得た。

【0048】このようにした得られた全固体ポリマー電池を、 50°C 、最大電流値を0.5Cに絞って25Vの定電圧で充電を3時間行ない、10分間の休止後電流値0.5Cの定電流で12Vまで放電を行ない休止する。この充放電サイクルを10回繰り返して、充放電試験を行なった。10回目の充放電曲線を図5に示す。実施例2～3、比較例1～2についても同様な積層電池を構成して同様な試験を行ない、結果を充放電の安定性の結果を表1にまとめた。充放電の安定性の判断は、10回後の放電容量が初回に70%以上あれば○とした。表1から分かるように、比較例1のゲル電池では、当然安定な充放電を続けられず、また比較例2の電池は内部短絡が起こったためと考えられるが、実施例1から3の単電池を用いた組み電池電源システムは安定な充放電を行なえた。

【0049】

【表1】

積層電池（単セル6個積層）の充放電結果

実験	単セル構成	充放電安定性
実施例1	LiMn_2O_4 /PEL/Li金属箔	○
実施例2	LiMn_2O_4 /PEL/ハードカーボン	○
実施例3	LiMn_2O_4 （スプレー塗布）/PEL/Li金属箔	○
比較例1	ゲル電池	×
比較例2	LiMn_2O_4 /PEL/大粒径ハードカーボン	×

PEL：高分子電解質膜

【0050】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、全固体のポリマー電池を短いプロセスで製造できるので、

それを用いてセル間での液絡がおこらない積層電池を構成できるので、多層の積層構造とすることにより高電圧の電源システムを容易に構成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の単電池の断面の模式図である。

【図2】 本発明の電池システムの断面図である。

【図3】 本発明の単電池の製造法を示す概略図である。

【図4】 本発明の単電池の製造法を示す概略図である。

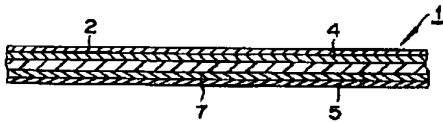
【図5】 本発明の電池システムの充放電特性を示すグラフである。

【符号の説明】

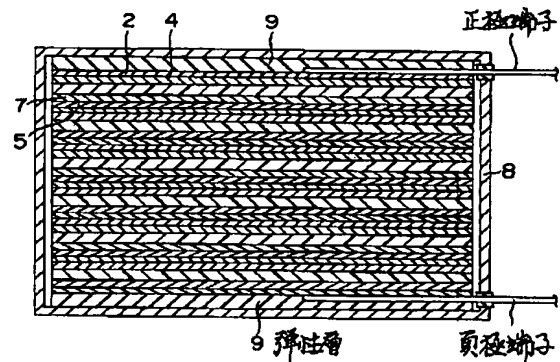
1…単電池、
2…正極集電体、
3…正極活物質層、

4…正極層、
5…負極集電体、
6…負極活物質層、
7…負極層、
8…電池ケース、
9…弾性層、
21、31…正極集電体、
22、32、39…サーバー、
23、33…正極活物質、
24、34…負極集電体、
25、35…負極活物質、
26、36…高分子電解質、
27、28、37、38…ロール。

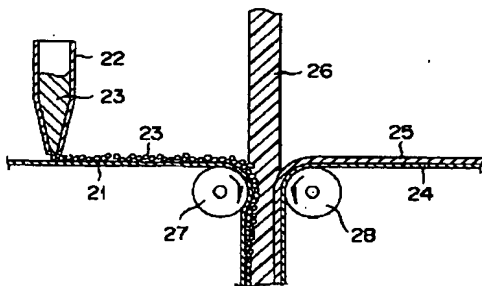
【図1】



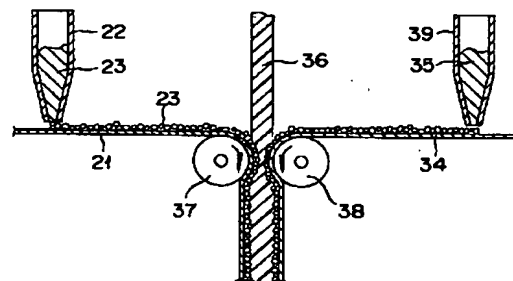
【図2】



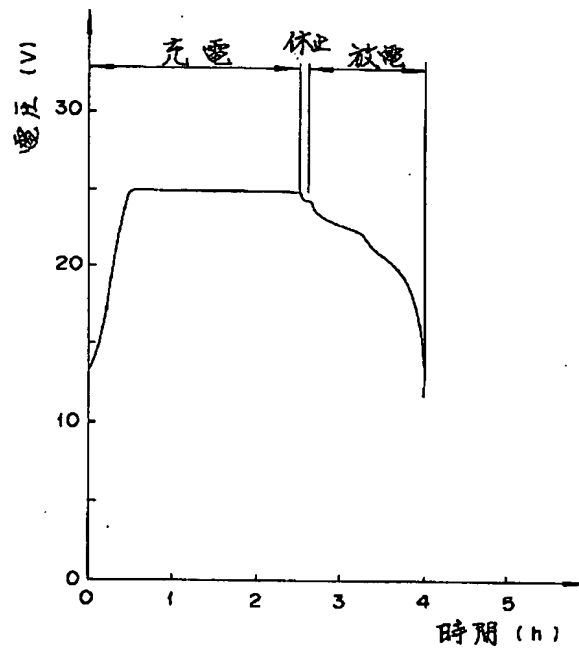
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 上村 隆三
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AJ14 AK03 AL06 AL07
AL08 AL12 AM07 AM16 BJ04
BJ12 DJ04 DJ09 EJ12 EJ14
HJ05
5H050 AA15 AA19 BA18 CA08 CA09
CB07 CB08 CB09 CB12 DA19
FA02 GA08 GA10 GA22 HA05